Ueber

Propyl-Itaconsäure, -Citraconsäure

und

-Mesaconsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

mathematischen und naturwissenschaftlichen Facultät

der

Kaiser-Wilhelms-Universität Strassburg

zur Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Fritz Fichter

aus Basel (Schweiz).

Strassburg.

Buchdruckerei M. DuMont-Schauberg.

1894.

Ueber

Propyl-Itaconsäure, -Citraconsäure

und

-Mesaconsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

mathematischen und naturwissenschaftlichen Facultät

der

Kaiser-Wilhelms-Universität Strassburg

zur Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Fritz Fichter

aus Basel (Schweiz).

Strassburg.

Buchdruckerei M. DuMont-Schauberg.

1894.

Die nachstehenden Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Kaiser-Wilhelms-Universität zu Strassburg auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor **R. Fittig** ausgeführt.

Ich ergreife gerne diese Gelegenheit, um meinem hochverehrten Lehrer für die Ratschläge, die er mir im Laufe der Arbeit erteilte, meinen bleibenden Dank auszusprechen.

Meinen lieben Eltern

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547613_0186

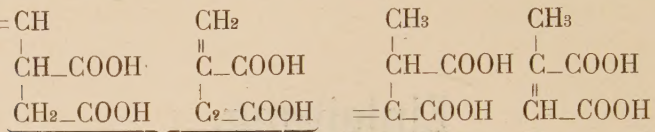
Einleitung.

Theoretischer Teil.

Die chemische Forschung hat sich seit einiger Zeit die Aufgabe gestellt, für jene Fälle von Isomerie, wo zwei zweifellos structuridentische Körper dennoch durch ihr ganzes physikalisches und chemisches Verhalten sich als verschieden erweisen, eine Aufklärung zu finden.

Zur Erklärung dieser höheren Art von Isomerie, der sogenannten physikalischen Isomerie, hat Van't Hoff (1877) eine Hypothese aufgestellt, die seither namentlich von J. Wislicenus weiter entwickelt worden ist, und wonach die physikalische Isomerie bedingt würde durch die verschiedene Lagerung der das Molekül aufbauenden Atome im Raum. Es ist nun nicht zu leugnen, dass diese Hypothese uns in manchen Fällen eine annehmbare Vorstellung über die verwickelte Natur dieser feinen Isomerien bietet, und es ist auch hervorzuheben, dass gerade infolge des Streites, der durch die Aufstellung einer so kühnen Hypothese entbrannte, unsere Kenntnisse auf dem Gebiete der physikalischen Isomerie durch zahlreiche sorgfältige Untersuchungen wesentlich gefördert worden sind — andrerseits aber muss auch zugegeben werden, dass wir bei manchen, von der Stereochemie als specielle Domaine betrachteten Körpern uns auch eine Idee von der Ursache der feineren Isomerie machen können ohne gerade zu den ungreifbaren Atomen und Atomschwingungen unsere Zuflucht zu nehmen.

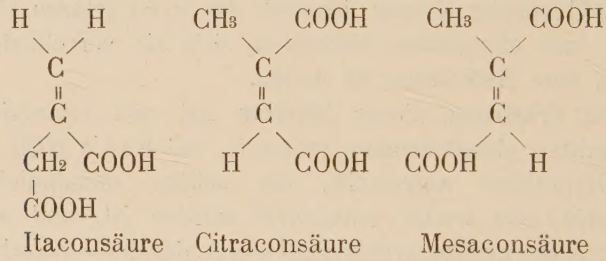
So hatte Fittig für die längstbekannte Gruppe der drei isomeren Säuren, der Ita-, Citra- und Mesaconsäuren, schon 1877 (Ann. 188, 95) Formelbilder aufgestellt:



Itaconsäure Citraconsäure Mesaconsäure

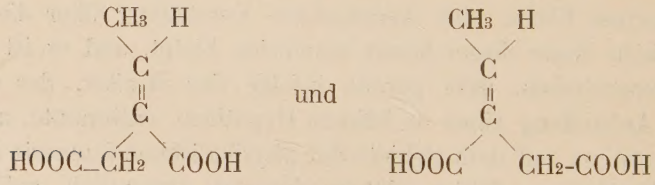
die allen Reactionen der 3 Isomeren, sowie ihren Beziehungen zur Fumar- und Maleïnsäure Rechnung tragen, die aber der freien Valenzen wegen — deren Nichtexistenz doch nicht zu beweisen ist — nicht allgemein angenommen wurden.

Die stereochemische Hypothese hat die 3 Isomeren durch folgende Schemata versinnbildlicht:



Itaconsäure Citraconsäure Mesaconsäure

Nach diesen Raumformeln ist ein viertes Isomeres erst bei den einfach substituierten Itaconsäuren möglich, z. B.:



Methylitaconsäure.

Diese vierten Isomeren dürften in nächster Zeit zu grosser Wichtigkeit gelangen (s. u.)

Welche der beiden Auffassungen der vorliegenden Isomerien, die structurchemische mit den freien Valenzen oder die stereochemische mit der Unmöglichkeit einer vierten Isomeren bei der unsubstituierten Itaconsäure, vorzuziehen sei, konnte

nicht entschieden werden, solange man die Untersuchung lediglich auf die unsubstituierten Säuren beschränkte, deren Eigenschaften eben zum Teil von ihrem Molekulargewicht, von der Gegenwart der Methylgruppen und von anderen mehr additiven Einflüssen bedingt sind.

Fittig unternahm es daher mit seinen Schülern, die Homologen der drei isomeren Säuren einer gründlichen Untersuchung zu unterwerfen; auf diese Weise konnten die charakteristischen, von der feineren Constitution desjenigen Molekülteiles, der die Carboxylgruppen und die doppelte Bindung enthält, abhängigen Eigenschaften der drei isomeren Reihen herausgeschält werden aus den speciellen Eigentümlichkeiten der einzelnen homologen Glieder. Wenn diese Arbeit auch nicht einen directen Beweis für die eine oder die andere Annahme über die Constitution der Isomeren lieferte, so war sie doch ungeheuer wertvoll nicht sowohl durch die Vermehrung des experimentellen Materials, als auch namentlich durch das eingehende Studium der mannigfachen, höchst merkwürdigen und schon bei den niedrigsten Homologen, der Fumar- und Maleïnsäure hervortretenden gegenseitigen Umlagerungen der Isomeren.

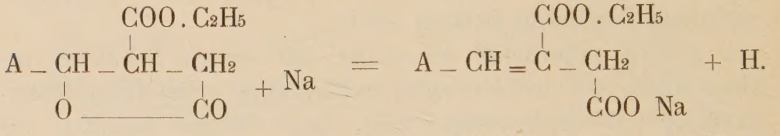
Mit der vorliegenden Arbeit, welche die Propyl- substituierten isomeren Ita-, Citra- und Mesaconsäuren behandelt, ist die Reihe der in Strassburg untersuchten fettsubstituierten Homologen vollständig geworden, und es dürfte nicht uninteressant sein, die theoretischen Resultate dieser Arbeit im Zusammenhang mit den andern Alkylhomologen zu betrachten; die phenylsubstituierten Homologen sind, da sie in ihrem Verhalten etwas abweichen, in dieser Zusammenstellung nicht berücksichtigt.

Itaconsäuren.

Die substituierten Itaconsäuren bilden sich aus den entsprechenden Paraconsäuren:

1. Bei der Destillation der letzteren, aber immer nur in geringer Menge.

2. Bei der Behandlung der Aethylester der Paraconsäuren mit Natrium oder besser mit Natriumaethylat — eine Reaction, die von W. Roser (Ann. 220, 254) entdeckt und folgendermassen gedeutet wurde:



Die Itaconsäuren sind sehr krystallisationsfähig: sie lösen sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser, nicht in Chloroform. Sie schmelzen mit zwei Ausnahmen (Isopropyl- und Hexyl-) um 160° herum und zersetzen sich beim Schmelzen mit mehr oder weniger Heftigkeit.

Ihre Erdalkalisalze sind ausnahmslos in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem, doch sind sie im Ganzen nicht sehr schwer löslich.

Durch trockene Destillation erhält man aus den Itaconsäuren bei vermindertem Luftdruck die Itaconsäureanhydride, vermengt mit kleinen Mengen von Citraconsäureanhydrid: die Destillation bei gewöhnlichem Druck liefert infolge der höhern Temperatur grössere Mengen von Citraconsäureanhydrid neben neutralen, durch Verharzung entstehenden Oelen.

Concentrierte Halogenwasserstoffsäuren verwandeln die Itaconsäuren teils schon in der Kälte, teils erst beim Erwärmen in die Paraconsäuren zurück, wobei als Zwischenstufe die entsprechenden Itamonohalogenbrenzweinsäuren auftreten.

Tabelle über die fettsubstituierten Itaconsäuren.

Name	Dargestellt aus	Schmelzpunct	Giebt mit Halogen-Wasserstof
Itaconsäure	Citraconsäureanhydrid durch Erhitzen mit Wasser auf 150—160°	161°	Itamonochlor-Brenzweinsäure, woraus durch Kochen mit Wasser Paraconsäure.
Methyl-	Methylparaconsäure durch Destillation **Fränkel**, Ann. 255, 18.	166—167°	

Name	Dargestellt aus	Schmelzpunct	Giebt mit Halogen-Wasserstoff
Aethyl-	Aetylparaconsäureester durch Natriumaethylat **Glaser**, Diss. Strbg. 91.	162—167°	Aethylitamonobrombrenzweinsäure, woraus durch Kochen m. Wasser Aethylparaconsäure.
Dimethyl-	aus Terebinsäure durch Destillation zu 1% **Geisler**, Ann. 208, 37; aus Terebinsäureester mit Natriumaethylat **Roser**, Ann. 220, 254; aus Aceton mit Bernsteinsäureester und Natriumaethylat, **Stobbe**, Ber. XXVI. 2312.	162—165°	schon in der Kälte Terebinsäure.
Propyl-	aus Propylparaconsäure durch Destillation zu 1—1½ %; **Schmidt**, Ann. 245, 68; aus Propylparaconsäureester mit Natriumaethylat zu 50 % neben Oxysäure; **Schmidt**, Ann. 256, 105.	159—160°.5	beim Erhitzen auf 120° Propylparaconsäure.
Isopropyl-	aus Isopropylparaconsäure durch Destillation zu 2, 5%; **Feurer**, Diss. Strbg. 93; aus Isopropylparaconsäureester mit Natriumaethylat zu 50% neben isomerer Lactonsäure; **Burwell**, Diss. Strbg. 92.	189—192°	beim Erhitzen isomere Lactonsäure.
Isobutyl-	aus Isobutylparaconsäure durch Destillation **Schneegans**, Ann. 255, 97; aus Isobutylparaconsäureester mit Natriumaethylat; **Krämcker**, Ann. 256, 97.	162°	beim Erhitzen wenig Isobutylparaconsäure.
Hexyl-	aus Hexylparaconsäureester mit Natriumaethylat zu 74 %; **Hoeffken**, Diss. Strbg. 93.	129—130°	bei 100° Hexylitamonobrombrenzweinsäure, woraus beim Kochen mit Wasser Hexylparaconsäure.

Citraconsäuren.

Die substituierten Citraconsäuren erhält man sowohl aus den Itaconsäuren als aus den Paraconsäuren durch Destillation: die erste Reaction verläuft meist mit guter Ausbeute (ausgenommen Dimethyl-), allerdings unter teilweiser Zerstörung der Substanz durch Verharzung: bei der zweiten Bildungsweise ist die Menge der Citraconsäure nur bei den niedrigen Homologen bedeutend, bei den höheren tritt sie gegenüber der einbasischen ungesättigten, um CO_2 ärmeren Säure zurück.

Die Citraconsäuren sind in allen Lösungsmitteln viel leichter löslich als die Itaconsäuren. Sie zeichnen sich vor allem aus durch die Leichtigkeit, mit welcher sie Anhydride zu bilden vermögen, und durch die Flüchtigkeit dieser Anhydride mit Wasserdämpfen: bei der Destillation mit Wasser tritt die Anhydridbildung der Citraconsäuren bei 100° in wässriger Lösung ein, in trockenem Zustand meist schon unter dem Schmelzpunct, wenigstens bei längerem Erwärmen. Die Citraconsäuren schmelzen alle bedeutend niedriger als die Itaconsäuren, und zwar liegen die Schmelzpuncte aller Homologen zwischen 80 und 100°; infolge der Spaltung in Anhydrid und Wasser schmelzen die Säuren nicht ganz glatt.

Die Erdalkalisalze der Citraconsäuren sind sehr schwer löslich, und mit Ausnahme derjenigen der unsubstituierten Citraconsäure in heissem Wasser schwerer als in kaltem.

Beim Kochen mit Wasser gehen die Citraconsäuren spurenweise, beim Erhitzen mit Wasser auf 150—160° meist glatt in die Itaconsäuren über.

Tabelle über die fettsubstituierten **Citraconsäuren**.

Name	Dargestellt	Schmelzpunct	Löslichkeit der Salze	Erhitzt mit Wasser
Citraconsäure	aus Paraconsäure durch Destillation quantitativ.	91°	Baryumsalz 1 in 293.	bei 100° keine, bei 160° glatt Itaconsäure.
Methyl-	aus Methylparaconsäure durch Destillation, in beträchtlicher Menge. **Fränkel,** Ann. 255, 18.	100–101°		bei 150° Methylitaconsäure.
Aethyl-	aus Aethylitaconsäure durch Destillation zu 50% neben 20% Harz. **Glaser,** Diss. Strbg. 91.	93—95°		bei 100° wenig, bei 150° glatt Aethylitaconsäur
Dimethyl-	aus Teraconsäure (Dimethylitaconsäure) durch Destillation zu 5 bis 10%. **Krafft,** Diss. Strbg. 93.	91—93°		bei 100° keine, bei 150° 6,5% Teraconsäure.
Propyl-	aus Propylitaconsäure durch Destillation zu 45%.	80°	Calciumsalz 1 in 130 Kalt. Wasser.	bei 160° 55% Propylitaconsäur

Name	Dargestellt	Schmelzpunct	Löslichkeit der Salze	Erhitzt mit Wasser
Isopropyl-	aus Isopropylparaconsäure zu 14%. **Feurer**, Diss. Strbg. 93. aus Isopropylitaconsäure durch Destillation zu 25%. **Burwell**, Diss. Strbg. 92.	78—81°	Baryumsalz 1 in 300 Kalt. Wasser.	bei 100° Spuren, bei 160° 80% Isopropylitaconsäure.
Isobutyl-	aus Isobutylparaconsäure durch Destillation. **Weil**, Diss. Strbg. 93. aus Isobutylitaconsäure durch Destillation zu 17—18%. **Schirmacher**, Diss. Strbg. 92.	75—80°		bei 100° Spuren, bei 160° glatt Isobutylitaconsäure.
Hexyl-	aus Hexylitaconsäure durch Destillation zu 40%. **Hoeffken**, Diss. Strbg. 93.	86°		bei 160° glatt Hexylitaconsäure.

Mesaconsäuren.

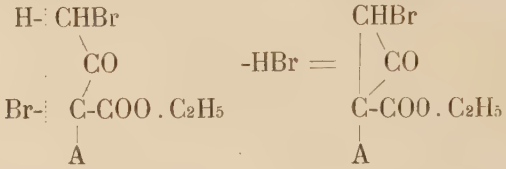
Zur Darstellung der Mesaconsäuren diente früher das von Fittig und Landolt (Ann. 188, 71) beschriebene Verfahren, die Citraconsäuren mit Mineralsäuren, speciell mit Salpetersäure, zu erwärmen.

Glaser fand (Diss. Strbg. 91), dass die Aethylcitraconsäure beim Behandeln ihrer Chloroformlösung mit Brom im Sonnenlicht schon nach wenigen Augenblicken einen Niederschlag von Aethylmesaconsäure giebt. Diese Reaction erwies sich als durchaus allgemein für alle Citraconsäuren und liefert meist gute Ausbeuten; übrigens gelingt es auf dieselbe Weise Maleïnsäure in Fumarsäure überzuführen, wie schon Petri (Ann. 195, 56) beobachtete.

Ferner erhält man die homologen Mesaconsäuren durch die Zersetzung zweifach gebromter, substituierter Acetessigester mit alkoholischem Kali. Demarçay, der (Ann. chim. et phys. [5] XX, 433) diese Darstellungsweise auffand, beschrieb die gebildeten Säuren unter dem Namen Oxytetrinsäure, Oxypentinsäure etc., aber mit falschen Formeln infolge unrichtiger Analysen, und nachdem sich eine ganze Reihe von Forschern um die Richtigstellung der Resultate und die Identificirung der

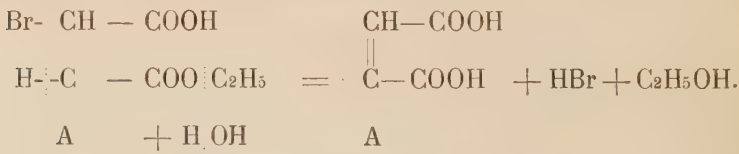
Säuren mit den Mesaconsäuren bemüht hatten, gab endlich L. Wolff (Ann. 260, 79) eine Erklärung für den Verlauf der Reaction, die nach ihm in folgende drei Phasen zerfällt:

I. Der Dibromacetessigester spaltet Bromwasserstoff ab unter Bildung eines trimethylenartigen Dreierringes:



II. Der Dreierring lagert Wasser an und wird wieder aufgesprengt:

III. Das Product spaltet nochmals Bromwasserstoff ab: zugleich wird die Estergruppe verseift:



Auch diese Darstellungsweise der Mesaconsäuren verläuft mit guter Ausbeute.

Endlich ist noch eine Synthese homologer Mesaconsäuren zu erwähnen, die Bischoff (Ber. XXIII, 1930; Ber. XXIV, 2001) mit Hilfe der aus Malonester gewonnenen Propenyl- und Butenyl-tricarbonsäureester durch Chlorierung und Verseifung der gechlorten Ester ausgeführt hat: er gewann hiebei neben den Mesaconsäuren auch die Citraconsäuren in geringer Menge.

Die homologen Mesaconsäuren sind in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer lösliche, gut krystallisierende Körper. In Chloroform sind sie meist unlöslich. Sie schmelzen glatt

und ohne Zersetzung, und mit einer einzigen Ausnahme (Isopropyl-) höher als die zugehörigen Itaconsäuren.

Ihre Erdalkalisalze sind im Wasser sehr leicht löslich: dennoch zeigen sie mit Ausnahme derjenigen der unsubstituierten Mesaconsäure im heissen Wasser eine geringere Löslichkeit als in kaltem. Durch Alkohol sind sie aus ihrer wässrigen Lösung vollkommen fällbar.

Im Vacuum scheinen die Mesaconsäuren unzersetzt destillierbar zu sein, während sie, bei gewöhnlichem Druck destilliert, zum Teil in Ita- und Citraconsäure übergehen.

Tabelle über die fettsubstituierten **Mesaconsäurcn.**

Name	Dargestellt	Schmelzpunct
Mesaconsäure	aus Citraconsäure mit HNO_3, aus Citraconsäure mit Brom und Sonnenlicht zu 68%. **Langworthy,** Diss. Strbg. 93. aus Dibrommethylacetessigester mit alkoholischer Kalilauge. **Demarçay,** Ann. chim. phys. [5] 20, 433. aus Propenyltricarbonsäureester durch Chlorieren und Verseifen. **Bischoff,** Ber. XXIII, 1930.	202°
Methyl-	aus Methylcitraconsäure mit HNO_3. **Fränkel,** Ann. 255, 18. aus Dribromaethylacetessigester. **Demarçay,** (loc. cit.) aus Butenyltricarbonsäureester. **Bischoff,** Ber. XXIV, 2001.	194—196°
Aethyl-	aus Aethylcitraconsäure mit HNO_3 und mit Brom und Sonnenlicht zu 50%. **Glaser,** Diss. Strbg. 91. aus Dibrompropylacetessigester. **Demarçay.**	174—175°
Dimethyl-	aus Dimethylcitraconsäure mit Brom und Sonnenlicht zu 30%. **Krafft,** Diss. Strbg. 93. aus Dibromisopropylacetessigester. **Demarçay,** s. auch **Krafft.**	185°
Propyl-	aus Propylcitraconsäure mit Brom und Sonnenlicht zu 66%.	170°
Isopropyl-	aus Isopropylcitraconsäure mit Brom und Sonnenlicht zu 80%. **Burwell,** Diss. Strbg. 92. aus Dibromisobutylacetessigester. **Demarçay.**	183°

Name	Dargestellt	Schmelzpunct
Isobutyl-	aus Isobutylcitraconsäure mit Brom und Sonnenlicht. **Schirmacher**, Diss. Strbg. 92.	205—206°
Hexyl-	aus Hexylcitraconsäure mit Brom und Sonnenlicht zu 95%. **Hoeffken**, Diss. Strbg. 93.	153—154°

Verhalten der Säuren gegen kochende Natronlauge.

Andauerndes Kochen mit 10%iger Natronlauge hatte bei den einbasischen ungesättigten Säuren zu dem Resultate geführt, dass die $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren unter dem Einfluss dieses Reagens die doppelte Bindung nach der $\alpha\beta$-Stellung, also gegen die Carboxylgruppe hin verschieben; die $\gamma\delta$-ungesättigten Säuren scheinen bei der gleichen Behandlung unverändert zu bleiben, während die $\alpha\beta$-Säuren sich zum Teil wieder in die $\beta\gamma$-Säuren zurückverwandeln: als Zwischenstufe zwischen $\beta\gamma$- und $\alpha\beta$-Säuren treten β-Oxysäuren auf (Fittig, Ber. XXVI, 40, 2079; vergl. auch die Arbeiten von Buri. Weinstein, Regel, Stern, Luib, Hoffmann, Baker, Feurer, Weil; ferner Baeyer, Baeyer und Rupe).

Auch die homologen Ita-, Citra- und Mesaconsäuren sind in dieser Richtung untersucht worden und es haben sich hiebei folgende Verhältnisse ergeben.

Von den Itaconsäuren zeigt nur die unsubstituierte eine Verschiebung der Doppelbindung gegen die Carboxylgruppen hin, indem sie zu 70% in Mesaconsäure übergeht: alle höhern Homologen, so weit sie untersucht sind (Dimethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Hexyl-) bleiben im Wesentlichen unverändert, doch wurde bei allen mit grössern Mengen und quantitativ genau ausgeführten Versuchen die Bildung neuer, leichter löslicher und niedriger schmelzender Säuren zu vielleicht 10% beobachtet: diese Säuren dürften nach den wenigen ausgeführten Analysen neue Isomere der Itaconsäuren, die sogenannten Aticonsäuren darstellen, die zu den Ita-Säuren in demselben Verhältnis stehen wie die Citra-Säuren zu den Mesa-Säuren (Fittig, Ber. XXVI, 2082); ihr Nachweis ist

auch bei der unsubstituierten Itaconsäure nicht ausgeschlossen (vergl. den Verlust von ca. 10%, den Langworthy [Diss. Strbg. 93] bei allen Versuchen constatierte).

Die Citraconsäuren gehen ohne Ausnahme beim Kochen mit Natronlauge in guter Ausbeute in die Itaconsäuren über: bei der unsubstituierten findet sich im Product natürlich noch secundär aus der Itaconsäure entstandene Mesaconsäure. Hier wäre also eine Verschiebung der Doppelbindung nach rückwärts zu constatieren.

Die Mesaconsäuren setzen der Einwirkung 10%iger Natronlauge einen grossen Widerstand entgegen (ausgenommen die unsubstituierte Mesaconsäure): man muss mit concentrierteren Lösungen arbeiten, und erhält dann wechselnde Ausbeuten von Itaconsäure (bei Dimethyl- um 5%, bei Propyl- über 70%). Auch hier verschiebt sich die Doppelbindung von den Carboxylgruppen weg.

Reduction mit Natriumamalgam.

Bei allen Homologen ist die Reduction mit Natriumamalgam ausgeführt worden, um nachzuweisen, dass die 3 Isomeren dasselbe Kohlenstoffskelett besitzen, was auch ausnahmslos gelang.

Interessant war hiebei namentlich die Beobachtung, dass die Itaconsäuren am schwierigsten, die Citraconsäuren am leichtesten Wasserstoff anlagern: die Reduction der Itaconsäuren verläuft bei den höhern Homologen meist nur in saurer Lösung in der Wärme, und ist dann von der Bildung flüchtiger, in der sauren Lösung ölförmig sich abscheidender, nicht weiter untersuchter Körper begleitet (bei der Aethyl-, Dimethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl-Itaconsäure).

Das Product der Reduction ist jeweils eine substituierte Bernsteinsäure von der zu erwartenden Constitution, was durch Vergleichung mit den auf synthetischem Weg erhaltenen homologen Bernsteinsäuren leicht nachzuweisen war.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung der Propylitaconsäure und ihrer Isomeren diente die von A. Schmidt (Ann. 255, 68) synthetisch aus N-Butyraldehyd und bernsteinsaurem Natrium unter der Mitwirkung von Essigsäureanhydrid erhaltene Propylparaconsäure.

Bei der Reinigung der letzteren wurden mit Erfolg einige Modificationen des von Schmidt beschriebenen Verfahrens angewandt. Die rohe Paraconsäure enthält, wenn sie von Essigsäure, Bernsteinsäure und der Hauptmenge des Harzes befreit ist, noch ölige neutrale Körper beigemengt, welche die Krystallisation bedeutend erschweren. Zur Abscheidung dieser Verunreinigungen wird die rohe Säure in Wasser gelöst und mit Calciumcarbonat in der Kälte neutralisiert, was bei fleissigem Umschütteln leicht gelingt: hierbei scheidet sich der letzte Rest von Harz in Form von Klümpchen ab und kann durch Filtration getrennt werden. Die filtrierte, neutrale Kalksalzlösung wird dann durch Aetherextraction von einer sehr kleinen Menge eines neutralen gelben Oeles befreit, welches vielleicht das durch Condensation von zwei Molekülen Aldehyd mit einem Molekül Natriumsuccinat, bei den aromatischen Oxyaldehyden als Hauptproduct entstehende (Dyson, Ann. 255, 275; Politis, Ann. 255, 293), bei den Fettaldehyden aber bis jetzt noch nicht nachgewiesene Dilacton darstellt.

Aus der mit Aether erschöpften Kalksalzlösung gewinnt man nach dem Ansäuern durch erneute Aetherextraction eine nur wenig gefärbte Paraconsäure, die am besten aus heissem Benzol zu krystallisieren ist. Die letzten Mutterlaugen verarbeitet man vorteilhaft nach der von Burwell (Diss. Strbg. 92) angegebenen Aether-Ligroïnmethode.

Aus Wasser lässt sich die Propylparaconsäure nur bei Winterkälte krystallisieren, denn selbst ganz reine, schneeweisse Krystalle schmelzen unter Wasser schon, wenn man das Gefäss mit der Hand erwärmt.

Die Darstellung des Propylparaconsäureesters, die Gewinnung der Propylitaconsäure, sowie das Verhalten der letzteren gegen Wasserstoff und Brom, sind schon von A. Schmidt (Ann. 256, 105) untersucht und beschrieben worden. Doch hat Schmidt nur wenig Material zur Verfügung gehabt, so dass eine Vervollständigung seiner Angaben in manchem Puncte wünschenswerth erscheint.

Propylparaconsäureaethylester.

Je 10—20 gr Propylparaconsäure wurden im gleichen Gewicht absoluten Alkohols aufgelöst und in einer Kältemischung, unter Abschluss der Feuchtigkeit, mit Salzsäuregas vollkommen gesättigt. Dann wurde die Flüssigkeit im Wasserbad mit Hilfe eines durchgesaugten trockenen Luftstromes von Salzsäure und Alkohol möglichst befreit, das Reactionsproduct, ein dickes, rotbraunes Oel, in Eiswasser gegeben, und so lange mit Natriumcarbonatlösung versetzt, bis die wässrige Schicht nach tüchtigem Umschütteln alkalisch reagierte. Mit Hilfe von absolutem Aether wurde hierauf durch wenige Extractionen der Ester vollkommen ausgezogen, und direct in der absolut-ätherischen Lösung mit Chlorcalcium sorgfältig getrocknet. Nach dem Trocknen wurde die Hauptmenge des Aethers im Wasserbad vertrieben und der Rückstand direct, bei gewöhnlichem Luftdruck, fractioniert.

Bei der Destillation stieg das Thermometer fast sofort auf 280°, und bei 293° war bis auf einen kleinen Harzrest alles übergegangen als vollkommen farblose, dickliche Flüssigkeit von schwach brenzlichem Geruch. Weiteres Fractionieren zeigte, dass die Hauptmenge bei 288—290° übergeht: eine genaue Siedepunctsbestimmung ist deshalb unmöglich, weil

sich der Ester bei jeder Destillation unter Abscheidung eines geringen harzigen Rückstandes zersetzt.

Die bei 288—289° siedende Fraction wurde der Elementaranalyse unterworfen:

I. 0.1905 gr gaben 0.4184 gr CO_2 und 0.1344 gr H_2O
II. 0.2300 gr gaben 0.5047 gr CO_2 und 0.1632 gr H_2O

berechnet für $C_{10}H_{16}O_4$	gefunden I.	II.
C: 60.00%	59.89%	59.85%
H: 8.00%	7.84%	7.88%

Aus der alkalischen wässrigen Lösung, aus welcher der Ester nach dem Schütteln mit Natriumcarbonat mit absolutem Aether ausgezogen worden war, konnten durch Ansäuern und Ausäthern noch ca. 10% unveränderte Propylparaconsäure wiedergewonnen werden.

Propylparaconsäureester mit Natriumaethylat.

Reiner Propylparaconsäureester wurde in Portionen von 10—20 gr mit Natriumaethylat — je ein Atom Natrium auf ein Molekül Ester, im 10fachen Gewicht absoluten Alkohols aufgelöst — zusammengebracht. Die Mischung färbte sich sofort gelb, und beim Erwärmen am Rückflusskühler auf dem Wasserbad nahm die Färbung noch etwas zu: zugleich bildete sich ein weisser Niederschlag, der sich nach 2 bis 3stündigem Erhitzen aber nicht mehr vermehrte. Nun wurde der Alkohol abdestilliert, und der mit Wasser aufgenommene, schwach alkalisch reagierende Rückstand mit Aether ausgezogen, um unverändert gebliebenen Ester und färbende harzige Körper zu entfernen: hierbei wurden aber nur wenige Tropfen gelben Oeles gewonnen, und die Lösung blieb gelb gefärbt.

Einstündiges Kochen mit wenig Natronlauge sollte zur Verseifung der in der Lösung enthaltenen Itaconestersäure dienen: und da hierauf eine Probe der Lösung beim Ansäuern ein schweres, bald erstarrendes Oel gab, so wurde die ganze Menge angesäuert und mit Aether ausgezogen, wodurch ein dickes, gelbes Oel erhalten wurde.

Die Eigenschaften dieses Productes liessen darauf schliessen, dass die Verseifung noch nicht vollständig war; denn nach Schmidt's Beschreibung zeichnet sich die erwartete Propylitaconsäure durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus, während das erhaltene Product nicht erstarren wollte. Deshalb wurde der Syrup mit einem grösseren Ueberschuss von Natronlauge auf dem Wasserbad eingedampft, und der Rückstand wieder mit Wasser aufgenommen, angesäuert und ausgeschüttelt: der Aetherextract, ein dicker, gelber Syrup, wurde auf dem Wasserbad von Aether und Wasser vollkommen befreit und gab dann im Vacuumexsiccator einen festen Kuchen, der bei der Extraction mit Chloroform die Itaconsäure als weisses Pulver zurückliess, wie Schmidt es schildert. Aus der Chloroformlösung konnte durch Verjagen des Chloroforms und erneutes Behandeln des Rückstandes mit kaltem Chloroform noch eine kleine Menge fester Itaconsäure gewonnen werden: was aber dann noch im Chloroform zurückblieb, war auf keine Weise zum Festwerden zu bringen und selbst eine dritte Behandlung mit Natronlauge, welche die letzten Reste von Itaconestersäure hätte zersetzen müssen, ergab nach dem Ansäuern und Ausäthern nur wieder denselben gelbbraunen Syrup.

Die mit Hilfe des Chloroforms ausgeschiedene feste Itaconsäure betrug nur die Hälfte der ursprünglich von der Natriumaethylatreaction erhaltenen Säuremenge: die andere Hälfte lag in Form eines unkrystallisierbaren syrupösen Gemisches vor.

In der Hoffnung, durch Modificationen namentlich bei der Verseifung eine grössere Ausbeute fester Propylitaconsäure von der Natriumaethylatreaction zu erhalten, wurde bei einer zweiten Darstellung die Verseifung direct in der alkoholischen Lösung durch Zugabe eines mässigen Ueberschusses von Natronlauge durch Erwärmen auf dem Wasserbade ausgeführt, ohne dabei mehr als 50% Itaconsäure aus dem Product zu erzielen.

Bei einem dritten Versuch endlich wurde die Verseifung vollständig umgangen durch Verwendung von 2 Atomen

Natrium auf 1 Molekül Ester, wodurch nach W. Roser's (Ann. 220, 254) Versuchen am Terebinsäureester direct neutrales itaconsaures Natrium, und keine Estersäure resultieren musste. Beim Mischen des Esters mit den 2 Molekülen Natriumaethylat trat wie sonst eine Gelbfärbung ein: der weisse Niederschlag aber bildete sich in bedeutend grösserer Menge und erfüllte nach 2stündigem Erwärmen das halbe Volum der Lösung. Die alkalische Lösung wurde darauf durch Destillation vom Alkohol befreit, aus dem Rückstand mit Aether wenige Tropfen gelben Oeles ausgezogen, und dann durch Ansäuern und Ausäthern die gebildeten Säuren gewonnen.

Aber auch bei diesem Versuch, wo ein Erhitzen mit Natronlauge vollständig ausgeschlossen war, ergab die Chloroformtrennung kaum mehr als die Hälfte der zu erwartenden Itaconsäure.

Untersuchung des nichtkrystallisierbaren Säuregemischs.

Vor allem war es nun notwendig, dieses zweite Hauptproduct der Natriumaethylatreaction einer genauen Untersuchung zu unterwerfen.

Erstens war die Menge der erhaltenen Itaconsäure gering, und es stand zu hoffen, dass aus dem Syrup noch unveränderte Propylparaconsäure wiedergewonnen werden könne — eine Ansicht, der auch Schmidt huldigte, als er, offenbar ohne nähere Untersuchung, das Product als „eine gewisse Menge unveränderter Paraconsäure“ bezeichnete.

Zweitens aber hatte Burwell (Diss. Strbg. 92) gefunden, dass der Isopropylparaconsäureester bei der Natriumaethylatreaction oder vielleicht erst beim Ansäuern der heissen (!) verseiften Lösung mit concentrierter Salzsäure neben der Isopropylitaconsäure eine mit dieser und mit der Isopropylparaconsäure isomere Lactonsäure liefert, die in Chloroform

löslich, aber daraus durch Zusatz von Ligroïn, sowie aus Wasser krystallisierbar ist. Namentlich auf ein Analogon dieser Säure war zu fahnden, denn ihre Entstehung aus dem Isopropylparaconsäureester ist von grossem Interesse, und die ihr von Burwell zugeschriebene Constitution musste durch Versuche an anderen Säuren gestützt werden.

In beiden möglichen Fällen, ob unveränderte Propylparaconsäure oder eine der Burwell'schen „isomeren Lactonsäure" analoge Säure vorlag, musste man erwarten, durch Krystallisationsversuche eine Trennung zu erzielen.

Der unkrystallisierbare Syrup, der durch Kochen mit Tierkohle möglichst von Harz befreit worden war, stellte eine gelbrot gefärbte, dicke, klebrige Masse dar, die sich mit wenig Wasser leicht zu einer klaren Lösung verrühren lässt, welche sich bei weiterem Wasserzusatz jeweils zunächst trübt und erst nach gutem Durchmischen wieder klar wird. In gleicher Weise lässt sie sich mit wenig Aether, Chloroform oder Benzol in Lösung bringen: Schwefelkohlenstoff löst erst beim Erwärmen. Lässt man den Syrup mit wenig Wasser oder Chloroform angerührt an der Luft verdunsten, so erhält man eine zeitlang kleine Krystallisationen von Itaconsäure: ebenso gewinnt man geringe Mengen fester Substanz durch Versetzen der Benzol- oder Chloroformlösung des Syrups mit Ligroïn bis zur beginnenden Trübung: die festen Partikelchen sind aber immer nur Itaconsäure, und die Hauptmenge des Syrups bleibt flüssig oder scheidet sich bei weiterem Ligroïnzusatze ölförmig ab.

So wurde denn die Trennung des Säuregemenges durch Krystallisation aufgegeben, und eine Trennung mit Hilfe der Calciumsalze versucht.

Die Erdalkalisalze der Itaconsäuren sind ganz allgemein schwer löslich, und zwar in der Hitze schwerer als in der Kälte: dagegen sind die entsprechenden Salze der Paraconsäuren sowohl als von Burwell's isomerer Lactonsäure leicht löslich, und zwar in der Hitze leichter als in der Kälte.

So musste sich also eine Trennung mit Leichtigkeit durchführen lassen.

Eine wässrige Lösung des Syrups wurde mit feingepulvertem Calciumcarbonat durch fleissiges Schütteln in der Kälte neutralisiert und die filtrierte Salzlösung auf dem Wasserbad erwärmt. Sofort schied sich ein weisser amorpher Niederschlag ab, und das Filtrat davon gab beim Eindampfen noch weitere Mengen von schwerlöslichem Salz: zurückblieb schliesslich nur eine sehr kleine Menge stark gefärbter Mutterlauge, die die nichtlöslichen Salze enthalten musste, aus der aber beim Ausäthern nur ein wenig brauner Syrup gewonnen wurde, der sich nicht krystallisieren und nicht mit Paraconsäure identificieren liess.

Es ist daraus der Schluss zu ziehen, dass ein Analogon von Burwell's isomerer Lactonsäure nicht vorliegt, und dass auch Paraconsäure in dem Syrup in irgend beträchtlicher Menge nicht enthalten ist.

Von den verschiedenen Fractionen des ausgeschiedenen schwerlöslichen Salzes wurden kleine Proben im Röhrchen mit Salzsäure zersetzt: die am schwersten löslichen, zuerstausgeschiedenen Portionen gaben hiebei wider alles Erwarten ein im Wasser leicht lösliches Oel, die leichter löslichen neben dem Oel noch kleine Mengen krystallisierter Itaconsäure, im ganzen etwa 5% von der angewandten Säuremenge.

Demnach bestand das Gemisch im Wesentlichen aus einer neuen, flüssigen, in Wasser leicht löslichen Säure, deren Kalksalz bedeutend schwerer löslich ist als das der Propylitaconsäure: darauf gründet sich auch die Trennung der beiden Säuren, die am besten folgendermassen ausgeführt wird.

Die Lösung der Kalksalze des syrupförmigen Säuregemenges wird einmal aufgekocht, und die so erhaltene Fällung mehrfach je 24 Stunden mit kaltem Wasser fleissig geschüttelt: dadurch geht alles Calciumpropylitaconat in Lösung und das Calciumsalz der neuen Säure bleibt als amorphes, körniges, weisses Pulver zurück.

Eine Analyse dieses Salzes ergab:

0.2185 gr verloren bis 150° nichts an Gewicht und gaben 0.1290 SO_4Ca

berechnet für propylitaconsaures Calcium		gefunden
$C_8H_{10}O_4Ca$		
Ca:	19.05 %	
berechnet für oxysaures, d. h. dem propylitamalsauren Calcium isomeres Salz		
$C_8H_{12}O_5Ca$		
Ca:	17.54 %	17.36 %

Aus dem Calciumsalz wurde die freie Säure als farbloser Syrup ausgeschüttelt: ein Theil davon gab, mit Baryumcarbonat in der Kälte neutralisiert, ein dem Kalksalz ganz ähnliches, in der Hitze schwer lösliches Baryumsalz, welches bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

0.1266 gr verloren, bei 150° getrocknet, 0.0084 gr. H_2O und die zurückbleibenden 0.1182 gr trockenen Salzes gaben 0.0849 gr SO_4Ba

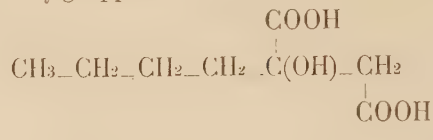
berechnet für propylitaconsaures Baryum		gefunden
$C_8H_{10}O_4Ba$		
Ba:	44.62 %	
berechnet für oxysaures Baryum		
$C_8H_{12}O_5Ba$		
Ba:	42.15	42.23 %

(Der gefundene Wassergehalt — 6.71 % — stimmt am besten zu $C_8H_{12}O_5Ba$, $1^1/_3$ H_2O mit 6.87 % H_2O; doch ist die Bestimmung bei der kleinen Substanzmenge unsicher.)

Die aus dem Calciumsalz gewonnene Säure stellte einen sehr dicken, fast farblosen Syrup dar, der, wie das ursprüngliche Säuregemisch, mit den meisten Lösungsmitteln durch Verrühren leicht mischbar ist: weder in einer Kältemischung noch bei langem Stehen in der Winterkälte zeigte er auch nur eine Spur von Krystallisation.

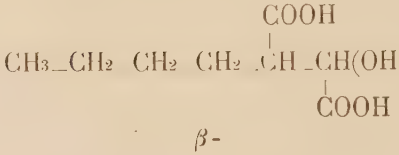
Leider reichte die Menge reiner Säure nicht zu einer Elementaranalyse. Immerhin lassen aber die zwei Salzanalysen darauf schliessen, dass die Säure eine der Propylitamalsäure isomere Oxysäure ist, in welcher die Hydroxylgruppe an einer Stelle sich befindet, wo eine Lactonringschliessung nicht mög-

lich ist, also in der α- oder in der β-Stellung zur endständigen Carboxylgruppe:



α-

oder



β-

N-Butylaepfelsäure

Obwohl nun die bisher erlangten Resultate noch keine sicheren Schlüsse auf die Natur der neuen Säure erlauben, deren weitere Untersuchung der Verfasser sich übrigens angelegen sein lassen wird, so dürfte doch darauf hingewiesen werden, dass das Verhalten des Calciumsalzes sehr an das des aepfelsauren Calciums erinnert.

Schliesslich wäre noch anzuführen, dass in der Hoffnung, eine glatte Trennung der syrupförmigen Säure von der beigemengten Itaconsäure zu erreichen, Versuche mit verschiedenen anderen Salzen angestellt wurden. Doch erlaubte weder das Verhalten der Zinksalze, noch das der Magnesiumsalze eine reinliche Scheidung, und das einzige Resultat aller dieser Versuche war die Beobachtung, dass die Propylitaconsäure ein leichtlösliches, in schönen, grossen Tafeln krystallisierendes saures Ammoniumsalz giebt.

Propylitaconsäure.

Die Propylitaconsäure, die bei der Natriumaethylatreaction aus Propylparaconsäureester zu etwas über 50 % entsteht, ist schon von A. Schmidt (Ann. 255, 84, 256, 105) beschrieben und analysiert worden. Seine Angaben bedürfen nur in Betreff des Schmelzpunctes einer kleinen Correction.

Die Propylitaconsäure schmilzt nicht „ganz glatt und ohne Zersetzung bei 159°“, sondern sie zersetzt sich beim Schmelzen wie alle Itaconsäuren, und zeigt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens einen etwas wechselnden Schmelzpunct. Die Temperatur wurde bei den reinsten Proben, bei raschem Erhitzen, zu 159°—160°.5 bestimmt.

Folgende Salze der Propylitaconsäure wurden dargestellt und analysirt.

Propylitaconsaures Calcium.

Die Säure wurde in ziemlich verdünnter Lösung mit Calciumcarbonat neutralisiert, filtriert, und das Filtrat auf's Wasserbad gesetzt. Sehr bald schied sich ein flockiger Schaum auf der Oberfläche ab, der aus sehr schön glänzendem gewöhnlich sternförmig vereinigten, sehr dünnen, länglichen Blättchen besteht; beim Erkalten löst sich das Salz wieder auf. In getrocknetem Zustand bildet es eine äusserst leichte, glitzernde Masse, welche von Wasser nur schwer benetzt wird.

Eine Analyse des durch Erwärmen ausgefällten Salzes ergab:

0.3018 gr Salz verloren bei 120° 0.0235 gr H_2O und die zurückgebliebenen 0.2783 gr trockenen Salzes gaben 0.1788 gr SO_4Ca

berechnet für $C_8H_{10}O_4Ca$ 19.04% Ca gefunden 18.89 %

„ „ $C_8H_{10}O_4Ca,H_2O$ 7.89% H_2O „ 7.78 %

Eine kaltgesättigte Lösung des Salzes, im Exsiccator der Verdunstung überlassen, schied erst, nachdem sehr viel Wasser verdampft war, rundliche Büschel von strahligem Aufbau aus, deren einzelne Strahlen aus kleinen glänzenden Blättchen zusammengesetzt waren. Von diesem Salz wurde eine Wasserbestimmung ausgeführt:

0.1495 gr lufttrocknes Salz verloren bei 120° 0.0170 gr H_2O

berechnet für $C_8H_{10}O_4Ca$, $1^1/_2$ H_2O gefunden

H_2O 11.39% 11.37%

Das propylitaconsaure Calcium scheidet sich also beim Erwärmen der Lösung mit 1 Mol Krystallwasser ab: aus

der kaltgesättigten Lösung krystallisiert es beim Verdunsten mit $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser.

Propylitaconsaures Baryum.

Das Salz wurde in ganz gleicher Weise wie das Calciumsalz bereitet: es schied sich aus der filtrierten Lösung beim Erhitzen auf dem Wasserbad als flockige Decke aus, die aus feinen, glänzenden, sternförmig gruppierten Blättchen bestand. Als die Lösung nun abgekühlt wurde, löste sich die ganze Ausscheidung wieder auf unter Zurücklassung einer geringen Menge von Baryumcarbonat: aus dem Filtrat wurde das Salz wiederum durch Erwärmen ausgefällt, und nach dem Abfiltrieren und Trocknen als weisse leichte, aus glänzenden Flitterchen bestehende Masse gewonnen. Eine Analyse ergab:

0.2962 gr Salz verloren bis 200° nichts an Gewicht und gaben 0.2243 gr SO_4Ba

berechnet für $C_8H_{10}O_4Ba$	gefunden
Ba 44.62%	44.52%

Das propylitaconsaure Baryum ist in Wasser etwas leichter löslich als das Calciumsalz: aus der warmen Lösung fällt es aus, wenn die Wassermenge noch etwa 25 Teile auf 1 Teil Salz beträgt. An Schönheit des Aussehens steht es hinter dem Calciumsalz zurück.

Auch von diesem Salz konnte durch Verdunsten der kaltgesättigten Lösung im Exsiccator eine Krystallisation erhalten werden, die aus körnigen sehr dichten Aggregaten von unscheinbarem Aussehen bestand.

Eine Analyse des lufttrockenen Salzes lieferte folgende Zahlen:

0.4199 gr Salz verloren bis 100° 0.0302 gr H_2O und die zurückbleibenden 0.3897 gr trockenen Salzes, die auch bei weiterem Erhitzen kein Wasser mehr abgaben, lieferten 0.2937 gr SO_4Ba

berechnet für $C_8H_{10}O_4Ba$	gefunden
Ba: 44.62%	43.31%

Der gefundene Wassergehalt beträgt 7.19%. Schmidt hat dasselbe Salz unter Händen gehabt (Ann. 255,85), wie aus seiner Beschreibung hervorgeht; er fand 7.01% Wasser

und beide Zahlen passen am besten für die etwas ungewöhnliche Formel

3 $C_8H_{10}O_4Ba$, 4 H_2O berechnet 7.25% gefunden 7.19%
(Schmidt) 7.01%

Propylitaconsaures Silber.

Bei einem ersten Versuch, wo 0.5 gr Säure mit Ammoniak genau neutralisiert und mit Silbernitrat in der Kälte gefällt wurden, resultierte ein dicker weisser Niederschlag, der nach dem Trocknen sich am Licht sehr schnell färbte und ein unhomogenes Aussehen aufwies: neben amorphen Partieen zeigten sich kleine glänzende Krystallblättchen, von denen noch mehr aus der abfiltrierten Mutterlauge erhalten wurden. Dementsprechend lieferte auch eine Analyse dieses Produkts schlecht stimmende Zahlen.

Da die Vermutung vorlag, dass neben dem neutralen Silbersalz sich saures propylitaconsaures Silber gebildet habe, da die Neigung der Propylitaconsäure zur Bildung saurer Salze am weiter oben erwähnten Ammoniumsalz hervorgetreten war, so wurde bei einer zweiten Darstellung das Silbersalz aus schwach ammoniakalischer Lösung mit einem Ueberschuss von Silbernitrat ausgefällt. Der erhaltene homogene weisse Niederschlag wurde zuerst mit kaltem, dann mit heissem Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen analysiert:

0.2175 gr des bei 60° getrockneten Salzes gaben bei der Verbrennung 0.1206 gr Silber, 0.2021 gr CO_2 und 0.0540 gr H_2O

berechnet für $C_8H_{10}O_4Ag_2$		gefunden
Ag	55.96%	55.45%
C	24.87%	25.34%
H	2.59%	2.76%

Auch dieses, aus der schwach alkalischen Lösung in der Kälte ausgefällte Salz war also noch mit saurem propylitaconsaurem Silber verunreinigt, wie der zu niedrige Silbergehalt einerseits, und der zu hohe Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt andrerseits beweisen. In der That konnten auch aus dem Filtrat vom ausgefällten Silbersalz durch Eindampfen

wieder dieselben glänzenden, rechteckig umrissenen Täfelchen gewonnen werden, die schon bei der ersten Darstellung erhalten worden waren, und die, auf feuchtes blaues Lackmuspapier gelegt, einen roten Fleck hervorriefen und sich dadurch als saures propylitaconsaures Silber erwiesen.

Das amorphe neutrale propylitaconsaure Silber scheint in Wasser unlöslich zu sein: das saure Salz dagegen ist in heissem Wasser löslich und krystallisiert beim Erkalten aus.

Beide Salze bräunen sich am Licht langsam.

Propylitaconsäure mit Salzsäure erhitzt.

Wenn auch die Natriumaethylatreaction keine der Burwell'schen isomeren Lactonsäure entsprechende Säure geliefert hatte, so konnte doch vielleicht durch Einwirkung concentrierter Salzsäure auf Propylitaconsäure ein solcher Körper erhalten werden, denn Burwell hatte bei der gleichen Behandlung aus der Isopropylitaconsäure 90% der isomeren Lactonsäure gewonnen. (Privatmitteilung.)

Nachdem deshalb durch einen Vorversuch die Bedingungen festgestellt worden waren, unter denen überhaupt eine Einwirkung erfolgt, wurden 5 gr Propylitaconsäure mit 30 cm^3 rauchender Salzsäure in ein Rohr eingeschlossen und im Paraffinbad 11½ Stunden auf 120° erhitzt. Nach dem Abkühlen waren die Krystalle verschwunden, die Lösung war schwach gefärbt und enthielt wenige Kohlenflitterchen.

Durch Aetherextraction wurden aus dem Rohrinhalt 5.0 gr eines gelblichen, mit Krystallen durchsetzten Syrups gewonnen. Das Product wurde zunächst mit Wasserdämpfen destilliert, dabei ging während kurzer Zeit ein stark sauer reagierendes Destillat über, das mit Barythydrat neutralisiert beim Eindampfen eine kleine Menge eines leicht löslichen, krystallisierenden Baryumsalzes lieferte; die reinste Portion desselben, freilich nur 0.0506 gr, wurde analysiert und gab hiebei Zahlen, die ziemlich gut auf heptylensaures Baryum stimmten (gefunden 35.41% statt 35.04% Ba); da zudem die Eigenschaften des Salzes ziemlich gut zu der Beschreibung des

heptylensauren Baryums, wie sie Schmidt (Ann. 255,68) giebt, passten, und auch schliesslich die Bildung der Heptylensäure durch Kohlensäureabspaltung aus der Propylitaconsäure leicht verständlich ist, so darf wohl behauptet werden, dass diese Itaconsäure beim Erhitzen mit Salzsäure eine geringe Menge Heptylensäure liefert.

Der Destillationsrückstand enthielt aber weitaus die Hauptmenge der Säuren: durch Eindampfen wurde daraus wieder ein Syrup gewonnen, in welchem zierliche Krystallsternchen auftraten, die, herausgefischt und aus Wasser umkrystallisiert, den Schmelzpunct 159° zeigten und sich dadurch als unveränderte Itaconsäure auswiesen.

Der rückständige Syrup wurde dann in Wasser gelöst, mit Calciumcarbonat in der Kälte neutralisiert und die filtrierte Lösung auf dem Wasserbad erwärmt. Dabei schieden sich noch geringe Mengen schwerlöslichen Calciumsalzes ab, die nach dem Abfiltrieren beim Ansäuren und Ausäthern Itaconsäure gaben: das Filtrat enthielt aber kein in der Hitze schwer lösliches Salz mehr, sondern gab beim Abkühlen reichliche Ausscheidungen des undeutlich krystallisierenden leichtlöslichen propylparaconsauren Calciums, aus welchem durch Ansäuren und Ausäthern ein farbloser, in den bekannten concentrischen strahligen Ringen erstarrender Syrup gewonnen wurde, der sowohl aus Aether-Ligroïn als aus Wasser in den leicht kenntlichen Formen der Propylparaconsäure krystallisierte, die den Schmelzpunct 72° zeigten und sich durch alle Eigenschaften mit der Propylparaconsäure identificieren liessen.

Auf diese Weise wurden aus der Propylitaconsäure 56 % Propylparaconsäure erhalten: eine „isomere Lactonsäure“ war nicht gebildet worden.

Destillation der Propylitaconsäure.

Reine krystallisierte Propylitaconsäure wurde in kleinen Portionen (je 4—6 gr) aus einem kleinen Fractionierkölbchen destilliert.

Nachdem die Säure geschmolzen war, gingen zuerst Wasser und dann farblose, schon im Ansatzrohr teilweise erstarrende Tröpfchen über; währenddessen stieg das Thermometer im Dampf auf 250°. Nun wurde, da das Uebergehende sich gelb zu färben anfing, die Vorlage gewechselt und auf diese Weise ein intensiv gelbes, schweres Oel von starkem empyreumatischem Geruch, das zwischen 255° und 270° überging, aufgefangen: im Kölbchen blieb ein Rückstand von harziger Beschaffenheit, der durch Verkohlung schwarz gefärbt war.

Das erste fast farblose Destillat erstarrte nach kurzer Zeit zum grössten Teil: es enthielt viel Propylitaconsäure und betrug ungefähr die Hälfte der angewandten Säuremenge. Das gelbe Oel bestand wohl hauptsächlich aus Propylcitraconsäureanhydrid: in dem harzigen Rückstand war keine in Wasser lösliche Säure mehr nachzuweisen.

Zur Trennung der neugebildeten Propylcitraconsäure von unveränderter Propylitaconsäure wurden die vereinigten Destillate in ein Kölbchen gespült und mit Wasserdampf destilliert. Das gelbe Oel löst sich im Wasser fast vollständig auf, sobald die Siedetemperatur erreicht ist, und man sieht dann im Kühler neben dem Wasser kleine Oeltröpfchen sich condensieren, die herunterlaufen und im Wasser der Vorlage sich beinahe sofort auflösen: nur ein Teil schwimmt ungelöst in Form gelber Tropfen auf dem Wasser; dies ist ein neutraler, nicht weiter untersuchter Körper, der sich bei der Destillation als Nebenproduct bildet, während die schweren, sich auflösenden Tröpfchen das Propylcitraconsäureanhydrid darstellen.

Sobald die saure Reaction des übergehenden Wassers nachlässt, wird die Destillation unterbrochen, im Kolben bleibt eine Lösung unveränderter, mit etwas Harz verunreinigter Propylitaconsäure zurück. Zur vollständigen Abscheidung der Propylcitraconsäure ist eine langdauernde Wasserdampf-Destillation erforderlich, da die Säure resp. ihr Anhydrid nicht sehr leicht flüchtig ist; man hält vorteilhaft die Lösung im Destillierkolben immer möglichst concentriert.

Die weitere Reinigung der Propylcitraconsäure wird weiter unten besprochen; hier soll zunächst der Vorgang bei der Destillation der Propylitaconsäure näher studiert werden.

Das Mengenverhältnis zwischen der entstehenden Propylcitraconsäure und der unveränderten Propylitaconsäure wechselt je nach der Raschheit der Destillation.

Bei sehr schnell ausgeführter Operation wurden neben sehr wenig Propylcitraconsäure 88 % der angewandten Propylitaconsäure im Destillat erhalten, dafür waren aber nur sehr wenig harzige Rückstände entstanden.

Andrerseits ergab eine sehr langsame Destillation mit kleiner Flamme 41 % Propylcitraconsäure neben 30 % unveränderter Propylitaconsäure und 29 % neutralen öligen und harzigen Körpern.

Die besten Resultate lieferte ein Versuch mit mittlerer Destillationsgeschwindigkeit mit 45 % Propylcitraconsäure, 46 % Propylitaconsäure und 9 % neutralen Producten.

Die Thatsache, dass immer sehr viel Itaconsäure sich im Destillat vorfand, deutete darauf hin, dass auch die Propylitaconsäure wie andere Homologen in ein Anhydrid überzugehen im Stande ist. Zur Isolirung dieses Anhydrids wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, wobei die Itaconsäure im Vacuum destilliert wurde, in Anlehnung an die Versuche von Krafft (Diss. Strassburg 93) und von Herrn Brooke im hiesigen Laboratorium (Fittig, Ber. XXVI. 45).

I. Versuch. 8.0 gr Propylitaconsäure, bei 200 mm Druck über freier Flamme destilliert, bis das Thermometer im Dampf 220° zeigte, gaben

1.95 gr Destillat, bestehend aus Wasser, fester Itaconsäure und flüssigem ölförmigem Itaconsäureanhydrid;

5,95 gr braunrötlich gefärbten halbfesten Rückstand, der beim Lösen in Schwefelkohlenstoff 1.09 gr unveränderte Itaconsäure zurückliess: die Lösung enthielt ein nicht erstarrendes Oel, das neben 0.2 gr Citraconsäureanhydrid wohl hauptsächlich aus Itaconsäureanhydrid bestand.

II. Versuch. 7.0 gr Itaconsäure, bei 20 mm Druck über freier Flamme destilliert, bis das Thermometer im Dampf 210° zeigte, gaben

als Destillat ein gelbliches Oel, das beim Lösen in Chloroform 0.25 gr Itaconsäure zurückliess; das Filtrat wurde nach dem Verdunsten des Lösungsmittels nicht fest und trennte sich bei der Wasserdampfdestillation in 1.32 gr Citra- und 1.62 gr Itaconsäure;

als Rückstand ein gelbes harziges, in Wasser unlösliches, nicht erstarrendes Oel, das bei der Wasserdampfdestillation 0.35 gr Citraconsäure neben 2.48 gr Itaconsäure und einer ziemlich grossen Menge von Harz lieferte.

Die beiden beschriebenen Versuche ergaben offenbar infolge zu hoher Temperaturen kein befriedigendes Resultat; weder Destillat noch Rückstand waren frei von Citraconsäure und ausserdem enthielten die Producte noch immer Harz.

III. Versuch: 6.5 gr Itaconsäure werden in einem Paraffinbad von 170° erwärmt, wobei die Temperatur der geschmolzenen Säure 166° nicht überstieg; der Druck betrug 35 mm, die Dauer der Operation 40 Min. Während der ganzen Zeit wurde ein kräftiger Capillarenluftstrom durchgesaugt.

Das sehr geringe Destillat bestand aus Wasser, wenigen farblosen Oeltröpfchen und einigen Krystallen, erwies sich bei der Wasserdampfdestillation als citraconsäurefrei und lieferte 0.31 gr Itaconsäure.

Der schwach gelb gefärbte Rückstand erstarrte bei 125°. Er hinterliess bei der Extraction mit absolutem Chloroform einen ungelösten Rückstand von 2.70 gr unveränderter Itaconsäure.

Das Chloroformfiltrat wurde im Vacuumexsiccator unter fleissigem Umrühren vom Chloroform befreit: nach einigen Wochen zeigte die anfänglich syrupöse Masse weisse pulvrige Ausscheidungen, die in Chloroform unlöslich waren und den Schmelzpunct der Itaconsäure zeigten. Die von diesen festen Abscheidungen getrennte Chloroformlösung hinterliess im

Vacuum wieder ein nahezu farbloses Oel, das nach kurzer Zeit von neuem weisse pulvrige Massen ausschied. Das Präparat war absolut frei von Citraconsäure, wie die Wasserdampfdestillation einer Probe zeigte.

Es lag also hier das gesuchte Propylitaconsäureanhydrid in verhältnismässig reinem Zustand als schwach gefärbtes, nicht sehr dickflüssiges Oel vor; dasselbe liess sich aber nicht von der Propylitaconsäure trennen, sei es, dass diese in dem flüssigen Anhydrid aufgelöst sich auch durch Chloroform nicht glatt abscheiden lässt, sei es, dass sie infolge grosser Unbeständigkeit des Anhydrids sich durch Wasseranziehung fortwährend bildet.

Eine Reindarstellung des Anhydrids wurde deshalb aufgegeben, umsomehr, als dieses Anhydrid offenbar nicht krystallisationsfähig ist.

Propylcitraconsäure.

Zur Reindarstellung der Propylcitraconsäure wurde die saure wässerige Lösung, die von der Wasserdampfdestillation der Destillationsproducte der Propylitaconsäure erhalten worden war, mit reinem Barythydrat genau neutralisiert, von dem nicht gelösten gelben neutralen Oel abfiltriert und eingedampft. Schon beim Erwärmen dieser verdünnten Lösung auf dem Wasserbad schied sich das propylcitraconsaure Baryum zuerst am Rande der Schale in Form eines glänzenden Häutchens, später auch auf der Oberfläche der Flüssigkeit als schaumige, aus kleinen leichten Krystallflitterchen bestehende Decke ab. In diesem schön weissen Salz traten aber beim weiteren Eindampfen gelbe und braune Flecken auf, offenbar herrührend von den neutralen öligen Verunreinigungen der Propylcitraconsäure, die sich im Wasser zum Teil gelöst hatten.

Um das Baryumsalz rein zu erhalten, wurde die Lösung zur Trockne gebracht und das schwach gelb gefärbte Salz in kaltem Wasser wieder aufgelöst, was infolge der geringen Benetzbarkeit des Salzes nur durch andauerndes Schütteln

zu erreichen ist. Die Lösung wurde filtriert und dann im Kolben zum Sieden erhitzt; hiebei fiel das in der Hitze sehr schwer lösliche propylcitraconsaure Baryum wieder aus, aber leider nicht in so schöner reiner Form, wie es beim Eindampfen wenigstens zu Anfang erhalten worden war, sondern als unansehnliche, grauweisse, häutige Abscheidung an der Kolbenwand und auf der Oberfläche der Lösung.

Dieses Salz wurde jeweils abfiltriert und ausgewaschen. Da es aber nicht gelingen wollte, aus diesem Präparat nach dem Ansäuern durch Aetherextraction eine farblose, vollständig erstarrende Propylcitraconsäure zu erhalten, so wurde in der Folge das Salz auf andere Weise gereinigt.

Das trockene, durch Eindampfen der ursprünglichen Lösung erhaltene Salz wurde im kalten Wasser wieder aufgelöst, aber nun nicht durch Erhitzen wieder ausgefällt, sondern die filtrierte Lösung wurde im Becherglas auf dem Wasserbad soweit eingedampft, bis eben eine Abscheidung von Salz eintrat und dann noch heiss mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt. Dadurch fiel fast die ganze Menge des gelösten Salzes momentan als schleimig-flockiger, weisser Niederschlag aus, der sich nach kurzem Digerieren soweit absetzte, dass er filtriert und mit Alkohol ausgewaschen werden konnte; der voluminöse, ein grosses Filter erfüllende Niederschlag verwandelte sich beim Trocknen in eine dünne, leicht vom Papier abzulösende Kruste, die in ein rein weisses, feines Pulver zerfiel.

In der Mutterlauge blieb ausser einer kleinen Menge von Baryumsalz hauptsächlich der neutrale ölige Körper gelöst, der also auf diese Weise entfernt werden konnte.

Aus dem so gereinigten Salz wurde durch Uebergiessen mit ziemlich concentrierter Salzsäure, Ausschütteln mit absolutem Aether, und Verdunsten des Aethers auf einem grossen Uhrglas im Vacuumexsiccator eine vollkommen farblose, blättrige krystallinische Masse erhalten, welche die reine Propylcitraconsäure darstellte.

Löst man diese feste Substanz in Aether auf (man braucht

dazu nur wenige Tropfen) und versetzt die Lösung mit Ligroïn bis zur beginnenden Trübung, so erhält man hübsche Krystallisationen von kleinen, meist dreiseitig begrenzten durchsichtigen Täfelchen, die oft zu ganzen Büscheln vereinigt sind. Die Mutterlauge wurde abgegossen, die Krystalle mit wenig Ligroïn nachgewaschen, dann im Exsiccator auf Filtrierpapier getrocknet und in diesem Zustande analysiert:

0.2516 gr Säure gaben 0.5133 gr CO_2 und 0.1613 gr H_2O

berechnet für $C_8H_{12}O_4$	gefunden
C: 55.81 %	55.64 %
H: 6.98 %	7.12 %

Die Propylcitraconsäure, aus Aether-Ligroïn oder in gleicher Weise aus Chloroform-Ligroïn krystallisiert, lässt sich im Exsiccator gut unverändert aufbewahren, ohne sich in erheblichem Masse zu verflüchtigen; immerhin ist der Exsiccator von einem characteristischen Geruch erfüllt. In einem Glasrohr eingeschlossen, hielt sich die Säure ebenfalls lange Zeit ohne Veränderung; erst nach einem Jahre fingen die Krystalle an, undurchsichtig zu werden, während zu gleicher Zeit an der Innenwand des Rohres ein schwacher Anflug von kleinen Tröpfchen auftrat.

In Wasser ist die Propylcitraconsäure äusserst leicht löslich, deshalb zerfliesst sie auch an feuchter Luft rasch. Ebenso ist sie sehr leicht löslich in Aether, etwas schwerer in Chloroform (etwa in 4 Teilen). Ligroïnzusatz ruft in der ätherischen und in der Chloroformlösung Krystallisation hervor.

Aus unreinem Salz ausgeschüttelt, wird die Säure im Exsiccator niemals ganz trocken; der flüssig bleibende Teil scheint ein Gemenge von Säure und Anhydrid zu sein. Mit Wasser zusammengebracht löst sich zunächst alles klar auf; bei weiterem Wasserzusatz aber tritt Trübung und Abscheidung von Oeltröpfchen ein; dieses Oel dürfte das Citraconsäureanhydrid darstellen, das sich in der concentrierten wässrigen Lösung der Säure auflöst, beim Verdünnen aber wieder herausfällt. Erst durch anhaltendes Schütteln mit Wasser kann

das Anhydrid zur Lösung — unter Umwandlung in Säure — gebracht werden.

Die reine krystallisierte Propylcitraconsäure schmilzt im vorgewärmten Bade bei 80°; hiebei scheint sie sich zu anhydrisieren, denn wenn die geschmolzene Probe beim Abkühlen überhaupt wieder erstarrt, so schmilzt sie dann wesentlich tiefer.

Zur näheren Charakterisierung wurden folgende Salze dargestellt und analysiert.

Propylcitraconsaures Calcium.

Dieses schöne Salz wurde dargestellt durch Neutralisieren einer wässrigen Citraconsäurelösung mit Calciumcarbonat. Die filtrierte Lösung wurde auf dem Wasserbad erwärmt; alsbald begann sich das Salz auszuscheiden in Form einer lockeren Decke auf der Lösung, die aus lebhaft glänzenden Häufchen von Blättchen und Nädelchen bestand. Unter dem Mikroskop lösen sich diese Häufchen in ein Conglomerat von vielfach übereinander gelagerten Täfelchen von unregelmässigem Umriss auf.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen.

I. 0.3435 gr Salz verloren bei 130° 0.0253 gr H_2O
II. 0.1833 gr Salz verloren bei 140° 0.0149 gr H_2O und die zurückbleibenden 0.1684 gr trockenen Salzes gaben 0.1084 gr SO_4Ca

berechnet für $C_8H_{10}O_4Ca$		gefunden
Ca	19.05%	II. 18.93%
berechnet für $C_8H_{10}O_4Ca,H_2O$		
H_2O	7.89%	I. 7.37%
		II. 8.13%

Das propylcitraconsaure Calcium ist in heissem Wasser bedeutend schwerer löslich als in kaltem; von letzterem bedarf es etwa 130 Teile zur Lösung.

Es eignet sich infolge seiner Schönheit und Krystallisationsfähigkeit sehr gut zur Characterisierung der Säure.

Propylcitraconsaures Baryum.

Aus der reinsten Portion des bei der Darstellung der Propylcitraconsäure erhaltenen Baryumsalzes wurde eine kleine Menge nochmals in kaltem Wasser gelöst, durch Erhitzen ausgefällt, heiss abfiltriert und ausgewaschen. Es bestand aus einer unscheinbaren Masse wenig glänzender Flitterchen und Häutchen. Eine Analyse ergab folgende Resultate:

0.3312 gr Salz verloren bis 180° nichts an Gewicht und gaben 0.2493 gr SO_4Ba.

Berechnet für $C_8H_{10}O_4Ba$		gefunden
Ba	44.62%	44.26%

Propylcitraconsaures Silber.

0.3 gr Propylcitraconsäure wurden in Wasser gelöst, mit Ammoniak genau neutralisiert und mit Silbernitrat in der Kälte gefällt: der entstehende dicke voluminöse Niederschlag, der sich nach vollständiger Ausfällung zusammenballte und absetzte, wurde abgesaugt und mit kaltem und heissem Wasser ausgewaschen. In lufttrockenem Zustand stellte er ein weisses, auch unter dem Mikroscop amorph erscheinendes Pulver dar, das sich am Licht kaum färbte. Folgende Analysen wurden damit angestellt:

I. 0.2094 gr Salz, bei 100° getrocknet, gaben 0.1899 gr CO_2 und 0.0484 gr H_2O.

II. 0.2119 gr Salz, bei 60° getrocknet, hinterliessen beim Glühen 0.1182 gr Silber.

Berechnet für $C_8H_{10}O_4Ag_2$		gefunden	
		I	II
Ag	55.96%	—	55.78%
C	24.87%	24.73%	—
H	2.59%	2.57%	—

Das propylcitraconsaure Silber ist in Wasser etwas löslich, doch fiel es aus den Mutterlaugen beim Eindampfen auch nur amorph aus. Es verändert sich nicht am Licht und färbt sich selbst bei 100° nur wenig.

Ueberführung der Propylcitraconsäure in Propylitaconsäure.

Die Propylcitraconsäure lässt sich leicht durch Ueberhitzen mit Wasser wieder in Propylitaconsäure zurückverwandeln.

0.47 gr Propylcitraconsäure wurden mit 15 cm^3 Wasser in ein Rohr eingeschlossen und zunächst einige Stunden auf 130°, dann 8 Stunden auf 150° und, als auch dann nach dem Erkalten noch nichts auskrystallisierte, 7 Stunden auf 160° erhitzt.

Die erkaltete Lösung war schwach gefärbt, sie wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen und gab hiebei für kurze Zeit ein saures Destillat, das nach dem Neutralisieren mit Calciumcarbonat 0.04 gr propylcitraconsaures Calcium (entsprechend 0.03 Säure) lieferte. Aus dem stark sauer reagierenden Destillationsrückstand schossen nach dem Erkalten schöne Krystalle an, die sich durch ihren Schmelzpunct von 159—160.5° als reine Propylitaconsäure auswiesen; ihre Menge betrug 0.26 gr oder 55% der angewandten Citraconsäure. Die Mutterlauge gab nur noch schmierige, schwierig krystallisierende gefärbte Abscheidungen, deren unerfreuliche Eigenschaften offenbar der Entstehung von harzigen Körpern bei der angewandten Temperatur zuzuschreiben waren.

Hält man diese Versuchsergebnisse zusammen mit den bei der Destillation der Itaconsäure gewonnenen, so kann man daraus folgende Schlüsse ziehen:

Die Itaconsäure spaltet beim Erhitzen Wasser ab und geht in ihr Anhydrid über, und dieses verwandelt sich beim weiteren Erhitzen, sobald die Temperatur über 170° steigt, in Citraconsäureanhydrid, gleichviel ob im Vaenum oder bei gewöhnlichem Luftdruck destilliert wird.

Andrerseits verwandelt sich die Citraconsäure, wenn sie mit Wasser bis auf 160° erhitzt wird, wieder in die Itacon-

säure. Von den vier Körpern: Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäure, Citraconsäureanhydrid, sind Itaconsäure und Citraconsäureanhydrid die beständigsten: Itaconsäureanhydrid lagert sich über 170° in Citraconsäureanhydrid, Citraconsäure bei 160° in Itaconsäure um.

Dass übrigens thatsächlich die Verwandlung des Itaconanhydrids in Citraconsäureanhydrid nur durch den Einfluss der hohen Temperatur bewirkt wird, ohne dass die Destillationsoperation, d. h. das Entfernen der entstehenden flüchtigen Producte, eine wesentliche Rolle dabei spielt, wurde durch folgenden Versuch bewiesen.

2.0 gr Propylitaconsäure wurden in ein Glasrohr gebracht, dasselbe evacuiert und dann zugeschmolzen: die Verminderung des Druckes sollte die Wasserabspaltung zur Bildung von Citraanhydrid erleichtern. Das Rohr wurde zuerst 6 Stunden auf 150—160° erhitzt, wobei sich das Aussehen der Substanz kaum veränderte: hierauf wurde die Temperatur während 5 Stunden auf 170—180° erhöht. Nach dem Erkalten waren die Itaconsäurekrystalle gebräunt, zusammengebacken und etwas schmierig: im vorderen Teil des Rohres zeigten sich kleine Tröpfchen.

Die Untersuchung des Röhreninhalts ergab:

9% Propylcitraconsäure,
62% unveränderte Propylitaconsäure,
29% nicht krystallisierbare harzige Producte.

Das Resultat war also qualitativ dasselbe wie bei der Destillation: an quantitativer Ausbeute freilich stand hier die Citraconsäure zurück.

Propylcitraconsäure mit Brom am Sonnenlicht.

Die Lösung von 0.98 gr reiner Propylcitraconsäure in absolutem Chloroform wurde mit einem Tropfen einer 25%igen Lösung von Brom in Chloroform versetzt und in directes Sonnenlicht gebracht. Nach wenigen Augenblicken schieden sich feine weisse, irisierende Blättchen von Propyl-

mesaconsäure ab: ein mit Hilfe eines Brennglases in die Lösung geworfener Lichtkegel war in einigen Secunden von Krystallen erfüllt und nach kurzer Zeit war die ganze Lösung derart von Krystallen durchsetzt, dass beim Umkehren des Gefässes nichts mehr ausfloss. Nun wurden die Krystalle abgesaugt: das Filtrat, aufs neue mit einem Tropfen Bromlösung gefärbt, gab eine zweite grosse Abscheidung von Mesaconsäure. Das Filtrat davon aber setzte bei weiterer Bromzugabe nur noch wenige Flitterchen von Mesaconsäure ab und entfärbte sich ziemlich rasch: Das Brom begann auf andere Weise zu wirken.

Nach dem Vertreiben des Chloroforms durch einen trocknen Luftstrom wurde aus dieser letzten Mutterlauge neben wenig Mesaconsäure eine kleine Menge eines flüssigen Körpers von starkem reizendem Geruch erhalten, der beim Kochen mit Wasser vollständig verschwand unter Zurücklassung der letzten Reste von Propylmesaconsäure.

Im Ganzen wurden bei diesem Versuch gewonnen 0.64 gr oder 65.8 % Propylmesaconsäure.

Die Darstellung der Mesaconsäure gelingt auch bei Verwendung von nicht ganz trocken und fest werdenden Portionen von Propylcitraconsäure. Die Ausbeute beträgt immer gegen 66 %.

Propylmesaconsäure.

Die mit Chloroform ausgewaschenen abfiltrierten Portionen, die von anhaftendem Brom noch schwach gelb gefärbt waren, wurden nach kurzem Verweilen im Vacuumexsiccator schneeweiss und stellten dann eine blättrige, lebhaft irisierende, bei 170° schmelzende Masse dar.

Zur Reinigung wurde die Säure aus Wasser krystallisiert. Sie scheidet sich beim Erkalten der heissen concentrierten Lösung als zartes Gewirr sehr feiner Nädelchen ab, und zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren denselben constanten Schmelzpunct von 170°.

Eine Elementaranalyse der reinen Säure ergab:

0.1904 gr der bei 100° getrockneten Säure gaben 0.3900 gr CO_2 und 0.1197 gr H_2O

berechnet für $C_8H_{12}O_4$	gefunden
C: 55.81%	55.86%
H: 6.98%	6.99%

Die Propylmesaconsäure löst sich in heissem Wasser leichter als die Propylitaconsäure, und krystallisiert beim Erkalten fast vollständig wieder aus. Schön krystallisiert kann man sie bei langsamer Verdunstung der kaltgesättigten wässrigen Lösung erhalten in hübsch gekrümmten, federähnlichen Gebilden, die unter dem Mikroscop eine Zwillingsstreifung zeigen.

Ferner löst sich die Säure sehr leicht in Aether sowie in Alkohol; in Chloroform und in Ligroïn ist sie unlöslich, Benzol löst sie in der Hitze, und lässt sie in der Kälte fast vollständig wieder ausfallen in Form glänzender Flitterchen, die unter dem Mikroscop als radiär aufgebaute, sectorenförmige Blättchen erscheinen. In Schwefelkohlenstoff ist die Propylmesaconsäure selbst beim Kochen nur spurenweise löslich.

Zur näheren Charakterisierung der Säure wurden folgende Salze dargestellt:

Propylmesaconsaures Calcium.

Die mit Calciumcarbonat neutralisierte Lösung von 1 gr Mesaconsäure wurde filtriert und eingedampft. Erst als die Lösung fast vollkommen zur Trockne gebracht war, schied sich ziemlich plötzlich eine dicke Haut aus, die ihre krystallinische Natur nur durch eine concentrische Streifung verriet; beim Abkühlen gingen aber diese Ausscheidungen wieder vollkommen in Lösung.

Auf diese Weise war eine brauchbare Krystallisation des Salzes kaum zu erzielen. Deshalb wurde die filtrierte Lösung, die so gesättigt war, dass sie auf dem Wasserbade sofort eine dicke Haut lieferte, in einem kleinen Becherglaschen im

Exsiccator der Verdunstung überlassen. Sehr bald blühten am Rand über der Lösung kleine Krystallbäumchen aus, aber erst nach ca. 14 Tagen hatten sich auch in der Flüssigkeit Krystalle gebildet, teils feine Nädelchen, teils matte, krustige Conglomerate, die sich nach dem Zerdrücken unter dem Mikroscop auch als aus feinen langen durchsichtigen Nädelchen bestehend auswiesen. Auf diese Weise liessen sich aber nie schöne Krystalle erziehen: die Ausscheidung beginnt immer mit Ausblühungen am Rand, die sich dann in die Lösung hinein fortsetzen. Von diesen Krystallen wurde eine Wasserbestimmung angestellt:

0.1583 gr Salz verloren bis 170° 0.0230 gr H_2O

berechnet für $C_8H_{10}O_4Ca$, 2 H_2O	gefunden
H_2O: 14.63%	14.53%

Das Salz hat die unangenehme Eigenschaft, in wasserfreiem Zustande sehr rasch Wasser anzuziehen, wodurch das Wägen zum constanten Gewicht erschwert wird.

Viel schönere Krystalle erhält man manchmal durch Erhitzen der kalt gesättigten Lösungen: doch lassen sich diese Gebilde nicht fassen, weil sie sich beim Erkalten so leicht wieder auflösen.

Die heisse wässrige Lösung lässt beim Versetzen mit Alkohol fast die ganze Menge des Salzes (über 95 %) als flockig-schleimigen Niederschlag ausfallen, der nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen ein weisses hartes Pulver liefert: dieses wurde analysiert:

0.2441 gr Salz verloren bis 170° 0.0307 gr H_2O und die zurück bleibenden 0.2134 gr trockenen Salzes gaben 0.1364 gr SO_4Ca

berechnet für $C_8H_{10}O_4Ca$	gefunden
Ca 19.04%	18.80%

Der gefundene Wassergehalt — 12.57 % — stimmt am besten auf ein Salz von der Zusammensetzung 3 $C_8H_{10}O_4$ Ca, 5 H_2O mit 12.50 % H_2O: dieser ungewöhnliche Krystallwassergehalt rührt wohl von der Ausfällung mit Alkohol her, wobei leicht wechselnde Hydrate der Salze erhalten werden.

Propylmesaconsaures Baryum.

1.0 gr Propylmesaconsäure, mit Baryumcarbonat neutralisiert, gaben beim Eindampfen der filtrierten Lösung erst nach fast vollständigem Vertreiben des Wassers eine concentrisch geschichtete Haut.

Ein besseres Präparat konnte aber auch bei diesem Salz erhalten werden durch Verdunsten der kaltgesättigten Lösung im Exsiccator; hierbei bildeten sich am Boden des Gefässes unter der Lösung harte festsitzende Krusten, mattweiss und von unregelmässiger Begrenzung, die, unter der Lupe betrachtet, aus kleinen durchsichtigen Krystallen zusammengesetzt erscheinen. Neben den Krystallkrusten fanden sich auch einzelne rundliche Krystallwarzen.

Eine Analyse ergab:

0.3558 gr Salz verloren bis 170° 0.0204 gr H_2O und die zurückbleibenden 0.3354 gr trockenen Salzes gaben, in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure gefällt, 0.2513 gr SO_4Ba

berechnet für $C_8H_{10}O_4Ba,H_2O$	gefunden
H_2O: 5.54%	5.73%
berechnet für $C_8H_{10}O_4Ba$	
Ba: 44.62 %	44.06%

Auch dieses Salz ist in wasserfreiem Zustand äusserst hygroscopisch.

Es lässt sich aus seiner heissen wässrigen Lösung durch Alkohol fast vollständig als schleimiger, voluminöser Niederschlag ausfällen.

Propylmesaconsaures Silber.

0.5 gr Propylmesaconsäure wurden in wässriger Lösung mit Ammoniak schwach überneutralisiert und mit Silbernitratlösung kalt ausgefällt: es schied sich ein weisser, dicker, flockig-käsiger Niederschlag ab, der abgesaugt und mit heissem Wasser ausgewaschen wurde.

Da das Filtrat nach dem Eindampfen Krystalle ausschied, so wurde der ganze Niederschlag mehrmals mit Wasser auf-

gekocht, wodurch bis auf eine geringe Menge stark gebräunter Substanz alles in Lösung ging: die Filtrate gaben beim Abkühlen kleine weisse halbkuglige Wärzchen von radiärem Aufbau. Eine genauere Betrachtung dieser Krystallaggregate unter dem Mikroscop zeigte, dass sie sich aus vielen kleinen schiefwinklig umrissenen, durchsichtigen Täfelchen zusammensetzen. Die Mutterlauge des Salzes reagierte vollkommen neutral.

Eine Silberbestimmung ergab:

0.2214 gr des bei 50° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen im Tiegel 0.1240 gr Silber

berechnet für $C_8H_{10}O_4Ag_2$	gefunden
Ag: 55.96%	56.00%

Das propylmesaconsaure Silber löst sich in ca. 300 Teilen heissen und ca. 650 Teilen kalten Wassers. Es ist in trockenem Zustand gegen Licht unempfindlich.

Vacuumdestillation der Propylmesaconsäure.

Krafft hatte gefunden, dass die Dimethylmesaconsäure im Vacuum unzersetzt destillierbar ist (Diss. Strbg. 93.). Folgender Versuch beweist, dass dies auch bei der Propylmesaconsäure zutrifft.

0.98 gr reiner Propylmesaconsäure wurden aus einer kleinen Destillierkugel über freier Flamme bei 16 mm Druck destilliert. Zuerst schmolz die Säure: dann stieg das Thermometer im Dampf bis auf 240°, wobei unter schwachem Stossen ohne Wasserentwicklung ein farbloses Oel überging, das schon im Rohr sofort wieder als weisse Masse erstarrte, fast ohne in die Vorlage zu gelangen. Als der grösste Teil überdestilliert war, begann der Inhalt des Kölbchens sich gelb zu färben: deshalb wurde die Operation unterbrochen.

Das im Röhrchen der Destillierkugel erstarrte Destillat wurde in ein Kölbchen gespielt und im Wasserdampfstrom destilliert: das Uebergehende reagierte kaum sauer, und aus dem eingeengten Rückstand im Kolben krystallisierten 0.72 gr

oder 73.4% unveränderte Mesaconsäure vom Schmelzpunct 170°.

Der schwach gelb gefärbe Rückstand gab nach dem Befreien vom Harz 0.16 gr oder 16.3 % krystallisierte Propylmesaconsäure vom Schmelzpunct 170° und dem characteristischen Aussehen der Säure.

Reduction der Propylcitra- und Propylmesaconsäure.

Schmidt hatte (Ann. 256.107) durch Reduction der Propylitaconsäure in saurer Lösung eine neue, um zwei Wasserstoffatome reichere Säure erhalten, die er als N-Butylbernsteinsäure beschrieb.

Hier handelte es sich nun darum, nachzuweisen, dass die als Propylcitraconsäure und Propylmesaconsäure angesprochenen Säuren bei der Reduction diese selbe Butylbernsteinsäure liefern. also dasselbe Kohlenstoffskelett wie die Propylitaconsäure besitzen.

I. 1.33 gr propylcitraconsaures Calcium, entsprechend 1.00 gr Propylcitraconsäure, wurden mit Schwefelsäure zersetzt. vom Gips abfiltriert und das saure Filtrat mit Natriumcarbonat neutralisiert. In diese Lösung wurde dann im Verlauf von 2 Tagen das 20fache der berechneten Menge 4% igen Natriumamalgams in kleinen Portionen eingetragen, wobei die Flüssigkeit einen Tag auf dem Wasserbad erwärmt wurde; vor der jeweiligen neuen Zugabe von Amalgam wurde die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, um ein allzu starkes Vorwalten der Natronlauge zu vermeiden. Schliesslich wurde die Lösung vom Quecksilber getrennt, angesäuert und ausgeäthert: der Aetherextract erstarrte im Vacuum zu einer harten aus rundlichen Warzen gebildeten Krystallkruste von 1.02 gr Gewicht.

Die Wasserdampfdestillation ergab keine flüchtige Säure mehr, die Reduction war demnach quantitativ verlaufen.

Aus der weit eingedampften rückständigen Lösung krystallisierten bei langsamem Erkalten warzige Büschel von kleinen Nadeln, die ihrerseits aus kleinen rundlichen Aggregaten aufgebaut erschienen und deshalb undurchsichtig waren. Der Schmelzpunct des Präparates wurde bei 82° gefunden.

Schmidt giebt an, dass man aus Wasser kleine warzenförmige Krystallaggregate erhalte, dass sich die Säure aber bei raschem Abkühlen ölförmig abscheide. Den Schmelzpunct bestimmte er zu 81°.

Dass die Säure manchmal ölförmig bleibt, erwies sich auch an dieser Probe aus Propylcitraconsäure. 0.67 gr krystallisierten aus der wässrigen Lösung heraus, ein Rest von 0.25 gr aber blieb nach dem Eindampfen flüssig und konnte erst durch Behandlung mit Chloroform und Ligroïn krystallisiert erhalten werden.

II. Die Reduction der Propylmesaconsäure wurde mit 0.4 gr reiner Säure in genau derselben Weise vorgenommen und verlief auch ebenso quantitativ. Das Product, das schon beim Ausäthern im Kölbchen in sehr hübschen stark lichtbrechenden, radial gestreiften vollkommen kreisförmigen Gebilden erstarrte, wurde aus Wasser im Exiccator krystallisiert und zeigte den Schmelzpunct 82°.

Mit der gewonnenen Butylbernsteinsäure wurden noch folgende Krystallisationsversuche angestellt:

Aus Chloroform, worin sie sich leicht löst, wird sie durch Zusatz von Ligroïn in kugligen Wärzchen mit glänzenden Flächen erhalten.

Am besten krystallisiert sie aus Benzol und Ligroïn in sternförmigen Büscheln aus feinen, bei langsamer Ausscheidung verhältnismässig grossen Nädelchen.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass auch die von Schmidt beobachtete Zersetzung der Butylbernsteinsäure beim Erhitzen im Schmelzröhrchen constatiert werden konnte. Die vorliegenden Präparate zersetzten sich unter Gasentwickelung und Hochsteigen der geschmolzenen Substanz, allerdings erst gegen 270°, während Schmidt als Zersetzungs-

temperatur 230° angiebt: auch trat keine Gelbfärbung der Flüssigkeit ein.

Dennoch ist nach allen Richtungen die aus der Propylcitraconsäure und aus der Propylmesaconsäure erhaltene reducierte Säure als identisch mit Schmidt's Butylbernsteinsäure aus Propylitaconsäure zu betrachten, und der verlangte Beweis der Gleichheit des Kohlenstoffskeletts in den 3 isomeren Säuren somit geliefert.

Einwirkung kochender Natronlauge auf die drei isomeren Säuren.

Propylitaconsäure mit Natronlauge.

I. Ein erster Versuch wurde angestellt in der Absicht, zu entscheiden, ob die bei der Natriumaethylatreaction entstehende Oxysäure ihre Bildung der Einwirkung von Natronlauge auf die primär gebildete Propylitaconsäure verdanke.

Deshalb wurde unter ähnlichen Bedingungen wie dort gearbeitet, indem 5.00 gr Propylitaconsäure, mit einem grossen Ueberschuss von Natronlauge, auf dem Wasserbad 4 Stunden erhitzt und schliesslich eingedampft wurden.

Das Product, mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert, wog 4.98 gr, durch Krystallisation wurden daraus 4.24 gr oder 85 % Propylitaconsäure vom Schmelzpunct 159° direct zurückgewonnen; der Rest von 0.74 gr aber blieb beim Eindampfen der Mutterlauge als Oel mit wenigen Kryställchen zurück. Aus diesem Oel konnten durch Anrühren mit Wasser sowie durch Behandeln mit Chloroform noch kleine Mengen fester Itaconsäure gewonnen werden, der Rest aber blieb ölförmig, krystallisierte nicht und konnte auch durch Kalksalztrennung nicht in gut characterisierte Körper geschieden werden. Mit dem bei der Natriumaethylatreaction erhaltenen Syrup scheint aber dieser Körper nicht identisch zu sein.

II. Zur näheren Untersuchung des Verhaltens der Propylitaconsäure gegen kochende Natronlauge wurden die Ver-

suchsbedingungen in Anwendung gebracht, wie sie im hiesigen Laboratorium bei dergleichen Arbeiten üblich geworden sind.

4.73 gr Propylitaconsäure vom Schmelzpunct 159—160.5° wurden in einem Kupferkolben mit der 10fachen Menge des zur Neutralisation erforderlichen Gewichts Natronhydrat in 10 %iger wässriger Lösung 20 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das Product, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Aether ausgezogen, enthielt keine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure. Aus der heissen wässrigen Lösung krystallisierten beim Erkalten 3.02 gr reine Propylitaconsäure vom Schmelzpunct 159—160.5° heraus; diese zurückgewonnene Säure wurde gleich wieder mit Natronlauge gekocht (s. unten).

Aus der Mutterlauge resultierte beim Eindampfen eine weitere Krystallisation von 0.90 gr reiner Propylitaconsäure; von diesen waren also bis jetzt 83 % durch einfache Wasserkrystallisation zurückerhalten worden.

Der Rest von 0.80 gr oder 17 % der angewandten Säure wurde, da er nicht mehr krystallisieren wollte, ins Kalksalz verwandelt. Auf dem Wasserbad schied sich ein schwer lösliches Kalksalz aus; die erste, gelb gefärbte Fällung, gab nach dem Auflösen in Wasser und Wiederausfällen mit Alkohol ein rein weisses Salz, das beim Ausäthern und Abkühlen festwerdende Säure lieferte, die sich aber schon bei Wasserbadtemperatur wieder verflüssigte; reine Itaconsäure lag hier sicherlich nicht vor.

Das Filtrat des erstausgeschiedenen Salzes gab beim weiteren Eindampfen immer weitere Fällungen schwer löslichen Salzes, die aber stark gefärbt waren: ein leicht lösliches Salz, wie propylmesaconsaures Calcium, war nicht vorhanden.

Durch Ausäthern der gesamten Salzportionen, Vereinigen der erhaltenen Säure mit derjenigen aus der ersten Salzfraction, und Eindampfen der mit Tierkohle entfärbten Säurelösung wurde eine Krystallisation von 0.30 gr erhalten, die wiederum schon unter 100° schmolz, nach längerem Stehen in der Kälte aber wieder erstarrte. Die Mutterlauge von

diesen Krystallen hinterliess beim Eindampfen eine gelbliche Masse, von schmieriger halbfester Beschaffenheit.

Zur weiteren Behandlung wurden diese Producte mit den gleichartigen Substanzen vereinigt, die durch Kochen der anfangs zurückgewonnenen 3.02 gr Propylitaconsäure erhalten wurden.

Diese 3.02 gr Propylitaconsäure, mit 10%iger Natronlauge 10 Stunden gekocht, enthielten keine flüchtige Säure, und gaben als erste Krystallisation aus Wasser 2.17 gr, als zweite 0.37 gr, im ganzen also 83.6 % zurückgewonnener unveränderter Säure.

Der Rest, ebenfalls gelbe syrupartige halbfeste Massen, wurde zunächst mit den gleichen Producten des vorhergehenden Versuchs längere Zeit in Papier ausgepresst, um, wenngleich mit einigem Verlust, die dick-oeligen gefärbten Beimengungen von den krystallisierbaren Säuren zu trennen.

In der That gelang es nun auch, aus der ausgepressten, ziemlich entfärbten festen Substanz Krystallisationen aus Wasser zu erzielen.

Eine erste Ausscheidung von 0.21 gr, bestehend aus fast rechteckigen Täfelchen, schmolz ganz unregelmässig von 104—107°; einzelne in den grösseren Krystallen eingeschlossene Splitterchen schmolzen erst viel höher.

Eine zweite Ausscheidung, 0.04 gr, zeigte ungefähr das Aussehen und den Schmelzpunct der Itaconsäure.

Dann folgten wieder Aggregate von rhombisch umrissenen Täfelchen, die bei ungefähr 107° schmolzen: als Rest blieben schliesslich Mutterlaugen von dicklicher Beschaffenheit zurück, die erst nach längerer Zeit neue Krystallisationen von um 107° liegenden Schmelzpuncten lieferten.

Die niedrig schmelzenden Krystallfractionen liessen sich durch Umkrystallisieren in hübschen, aus rhombischen Täfelchen bestehenden Krystalldrusen erhalten, deren Schmelzpunct bei 110—111° lag.

Die gewonnenen Krystalle waren aber immer nur in so geringer Menge vorhanden, dass eine weitere Reinigung

und Characterisierung des vorliegenden Körpers bis jetzt nicht möglich war. Eine gründliche Erforschung der neuen Säure hat aber der Verfasser bereits in Arbeit genommen.

Aus den beschriebenen Versuchen lässt sich der Schluss ziehen, dass die Propylitaconsäure beim Kochen mit Natronlauge eine nicht unbeträchtliche Menge einer neuen Säure von niedrigerem Schmelzpunct und grösserer Löslichkeit in Wasser liefert, deren Calciumsalz in heissem Wasser schwer löslich zu sein scheint.

Propylcitraconsäure mit Natronlauge.

2.65 gr reines krystallisiertes propylcitraconsaures Calcium, entsprechend 2.00 gr Säure, wurden in Wasser gelöst und durch Wechselzersetzung mit Natriumcarbonat in das Natriumsalz der Propylcitraconsäure verwandelt. Das Filtrat vom Calciumcarbonat wurde mit 10%iger Natronlauge im bekannten Verhältnis 10 Stunden gekocht: das Product, das durch Ansäuren und Ausäthern gewonnen wurde, wurde mit Wasserdämpfen bis zum Nachlassen der sauren Reaction des übergehenden Wassers destilliert.

Das Destillat gab beim Neutralisieren mit Calciumcarbonat 1.34 gr propylcitraconsaures Calcium entsprechend 1.01 gr unveränderter Propylcitraconsäure; zur Identificierung der letzteren wurde sie nach dem Ausäthern durch Behandeln mit Brom und Sonnenlicht mit 66.3%iger Ausbeute in Propylmesaconsäure übergeführt.

Aus dem Rückstand krystallisirten nach und nach 0.87 gr Propylitaconsäure heraus, die nach einmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunct 159—160.5° besassen.

Die Mutterlauge von diesen Krystallen, die noch 0.12 gr Säure enthalten mussten, gab beim Eindampfen eine gelbe halbfeste, in Wasser unter Trübung lösliche Masse: aus der Lösung schieden sich nach dem Hineinwerfen eines Krystalls der niedrig schmelzenden Säure aus Propylitaconsäure kleine Mengen undeutlicher Krystalle von wechselnden, zwischen 101°—107° liegenden Schmelzpuncten ab.

Der Versuch hatte demnach ergeben

50.5 % unveränderte Propylcitraconsäure
43.5 % reine Propylitaconsäure
6.0 % niedrigschmelzende, aus der Propylitaconsäure secundär gebildete Säure.

Propylmesaconsäure mit Natronlauge.

I. 1.81 gr Propylmesaconsäure vom Schmelzpunct 170° wurde im bekannten Verhältniss mit 10%iger Natronlauge 30 Stunden gekocht. Das ausgeätherte Product enthielt keine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure: es wurde mit Calciumcarbonat neutralisiert und nach der Filtration auf dem Wasserbade behandelt.

Nur kleine Mengen in der Hitze schwerlöslicher Salze wurden hiebei ausgefällt, die nach dem Abfiltrieren beim Ansäuren und Ausäthern 0.17 gr Säure gaben: diese geringe Quantität krystallisierte aus Wasser in Nädelchen von wechselnden, bei 121—125° liegenden Schmelzpuncten, die sich auch durch nochmalige Abscheidung der Säure in Form des Kalksalzes nicht änderten. Allem Anschein nach liegt hier ein bei der kleinen Menge nicht trennbares Gemisch von Propylitaconsäure mit Propylmesaconsäure vor.

Im Filtrat von dem schwer löslichen Kalksalz war nur noch äusserst leicht lösliches, propylmesaconsaures Calcium enthalten. Beim Ausäthern und Krystallisieren aus Wasser lieferten diese Portionen 1.53 gr (oder 85 %) Propylmesaconsäure, die nach dem Umkrystallisieren bis auf einen kleinen gelbgefärbten Rest den richtigen Schmelzpunct von 170° aufwiesen.

II. Da die Propylmesaconsäure offenbar bei der vorhandenen Concentration der Natronlauge grösstenteils unverändert geblieben war, wurde ein neuer Versuch mit 2.25 gr Säure mit der 25fachen Menge der berechneten Quantität Natronhydrat in 25%iger Lösung bei 20stündigem Kochen angestellt.

Das ausgeätherte Product gab nach der Verwandlung in das Calciumsalz auf dem Wasserbad eine beträchtliche Menge schwerlöslichen Kalksalzes, das nach dem Abfiltrieren noch mit wenig kaltem Wasser ausgezogen wurde, um sicher alles propylmesaconsaures Salz zu entfernen. Durch Ansäuern und Aetherausschütteln wurden aus dem schwerlöslichen Kalksalz 1.70 gr oder 74.6 % Säure gewonnen, von denen beim Umkrystallisieren aus Wasser sofort 1.05 gr richtig schmelzende Propylitaconsäure erhalten wurden: der Rest war etwas gefärbt, krystallisierte nur schwierig und bestand offenbar aus dem bekannten Gemenge von Propylitaconsäure mit der neuen leicht löslichen, niedrig schmelzenden Säure.

Das leicht lösliche Kalksalz lieferte beim Ausschütteln 0.48 gr oder 25.4 % Säure, die sich beim Umkrystallisieren aus Wasser als unveränderte Propylmesaconsäure, neben kleineren Mengen von Itaconsäure, auswiesen.

Die Propylmesaconsäure liefert also beim Kochen mit concentrierter Natronlauge eine grosse Menge von Propylitaconsäure nebst der aus dieser secundär entstehenden leicht löslichen Säure.

Lebenslauf.

Ich, Carl Friedrich Rudolf Fichter, wurde am 6. Juli 1869 zu Basel in der Schweiz als Sohn des Bandfabrikanten J. B. Fichter geboren.

Ich besuchte, allerdings mit einer mehrjährigen, durch Krankheit verursachten Unterbrechung, die Elementarschule, das untere und das obere Gymnasium zu Basel und erhielt am 7. April 1888 das Zeugnis der Reife von der letztgenannten Anstalt. Am 17. April 1888 immatriculierte ich mich an der Universität zu Basel, und widmete mich dort dem Studium der Naturwissenschaften, speciell der Chemie, bis zum Herbst 1890. Am 22. October 1890 bezog ich die Kaiser-Wilhelms-Universität in Strassburg, der ich bis vor kurzem als Studierender angehört habe. Seit 1. October 1893 bekleide ich auf den gütigen Vorschlag des Herrn Professor Fittig die Stelle eines Hilfsassistenten am hiesigen chemischen Institut.

Meine Lehrer in Basel waren die Herren Professoren und Docenten Piccard, Nietzki, Kahlbaum, Bunge, Hagenbach-Bischoff, Riggenbach, Kinkelin, Schlesinger, Klebs, Rütimeyer, Zschokke, Müller; in Strassburg die Herren Professoren und Docenten Fittig, Rose, Wolff, Marburg, Kohlrausch, Hallwachs, Graf zu Solms-Laubach, Zacharias, Jost, Linck.

Allen den genannten Herren spreche ich meinen bleibenden Dank aus.